

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年9月4日 (04.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/072634 A1

(51) 国際特許分類7:  
C08G 63/91, C08F  
290/06, C08L 67/06, G02B 6/12, 6/122

(NAKAYAMA,Koji) [JP/JP]; 〒338-0832 埼玉県 さいたま市 西堀 8-17-8-205 Saitama (JP). 梅山智江 (UMEYAMA,Chie) [JP/JP]; 〒330-0033 埼玉県 さいたま市 本郷町 231-5 Saitama (JP). 川田義浩 (KAWADA,Yoshihiro) [JP/JP]; 〒338-0001 埼玉県 さいたま市 上落合 6-8-22 Saitama (JP). 横島実 (YOKOSHIMA,Minoru) [JP/JP]; 〒302-0015 茨城県 取手市 井野台 4-6-32 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02081

(22) 国際出願日: 2003年2月25日 (25.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-48865 2002年2月26日 (26.02.2002) JP  
特願2002-299047 2002年10月11日 (11.10.2002) JP  
特願2002-302101 2002年10月16日 (16.10.2002) JP

(74) 代理人: 佐伯憲生 (SAEKI,Norio); 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋三丁目 15番2号 高愛ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒102-8172 東京都 千代田区 富士見一丁目 11番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小柳 敬夫 (KOYANAGI,Hiroo) [JP/JP]; 〒175-0092 東京都 板橋区 赤塚 3-31-9 Tokyo (JP). 中山 幸治

(54) Title: PHOTOSENSITIVE RESINS, RESIN COMPOSITIONS AND PRODUCTS OF CURING THEREOF

(54) 発明の名称: 感光性樹脂、樹脂組成物並びにその硬化物

(57) Abstract: A photosensitive resin (A) consisting substantially of a product obtained by reacting a polyester (c) which is a reaction product of a polyol (a) with a tetrabasic acid dianhydride (b) with a compound (d) having an ethylenically unsaturated group and an epoxy group in the molecule; an alkali-soluble photosensitive resin (AA) obtained by reacting the photosensitive resin (A) with a di- or tri-basic acid mono-anhydride (e); photosensitive resin compositions prepared by incorporating the above photosensitive resin with a diluent (XX), a crosslinking agent (B) and/or a photopolymerization initiator (C); products of curing of the compositions; and articles equipped with these products. The resins and resin compositions give cured articles which are suitable for the formation of optical waveguides and excellent in processability, transparency, developability, close adhesion, resistance to soldering heat, and so on.

(57) 要約: 本発明はポリオール化合物 (a) と4塩基酸2無水物 (b) との反応生成物であるポリエステル化合物 (c) と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) との反応生成物から実質的になる感光性樹脂 (A) または該感光性樹脂 (A) に2または3塩基酸1無水物 (e) を反応させて得られるアルカリ可溶性感光性樹脂 (AA) 、該感光性樹脂に必要に応じて、希釈剤 (XX) 、架橋剤 (B) 、光重合開始剤 (C) を配合した感光性樹脂組成物およびその硬化物、該硬化物を有する物品に関するもので、該樹脂および樹脂組成物は、光導波路形成等に適した、加工性、透明性、現像性、密着性、半田耐熱性等に優れた硬化物を与える。

WO 03/072634 A1

## 明細書

## 感光性樹脂、樹脂組成物並びにその硬化物

## 技術分野

本発明は、感光性樹脂及びそれを含有する感光性樹脂組成物並びにその硬化物等に関し、更に詳しくは、光電子基板用感光性光導波路等の材料として有用な感光性樹脂、加工性、透明性、現像性、密着性、半田耐熱性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

## 背景技術

現在、情報技術の急激な発展により情報が多様化し、その通信速度のみでなく情報量も大きなものとなってきている。そのため、各国家間、各都市間を結ぶ情報線は電気配線から光配線に置き換えられつつある。しかしながら、大部分の情報処理端末は光信号を電気信号に変換し電子的に信号を処理しており、その処理速度向上のため配線長をできるだけ短くしたり、伝播周波数を高周波にすることにより対応を行ってきた。しかしながら、画像信号を処理しなければならない等、情報量はさらに膨大なものとなっており、電気的な処理では、各素子間を配線する配線間が近接しており、相互に発生する電場・磁場の影響（クロストーク）や、基板自身の高誘電率の問題等により処理速度を向上させることは困難を伴う。

その問題を解決するため一部の産業用情報処理端末に使用される基板には、膨大な情報を伝達する各素子間の結線の一部を光導波路に置き換えた光電子基板が採用されている。光導波路は、基板の表面もしくは基板表面直下に、周囲よりわずかに屈折率の高い部分を作ることにより光を閉じ込め、光の合波・分波やスイッチングを行う特殊な光部品である。光情報処理、光通信分野で用いる光導波路は、集積化、微小化、高機能化、低価格化をめざして、近年検討が盛んになってきている。その具体的部品例としては、通信や光情報処理の分野で有用な光合波回路、周波数フィルター、光スイッチ、光インターフェクション

ン部品等があげられる。

光導波路には大きく分け、シングルモードとマルチモードがある。前者は導波光制御が容易であること、デバイスの小型化が有利であること、光パワー密度が大きいこと、高速動作に適するものであり、特に高度なコンピューター通信分野で広く実用化され始めている。一方、後者は量産に適しており、接続等の取り扱いが簡便であるため、低コスト化が容易であることから、オフィスや一般家庭内にも光による高速信号の配信の要求が高まる中、注目されているものである。しかしながら、これらの基板に採用されている光導波路は、石英やフッ素化ポリイミド等の材料からできており、前者の場合、形成に 1000°C を越える火炎堆積法等を使用しなければならない点や後者の場合、前駆体のフッ素化ポリアミック酸をイミド化するため 300°C の高温処理をする必要があり、加工性・作業性に困難を伴っており、民生用情報処理端末に採用するためには高価なものとなっていた。これらの加工性を等を解決する手段として、フッ素化エポキシ化合物を用いた材料が提案されている（例えば、特開平 7-159630 号公報（第 2 頁）及び特開平 8-327844 号公報（第 4、5 頁）参照）。また、重水素化された化合物を用いた材料が提案されている（例えば、特開平 8-327842 号公報（第 3、4 頁）参照。）。また、シロキサン化合物を用いた材料が提案されている（例えば、特開平 9-124793 号公報（第 3 頁）及び特開 2000-180643 号公報（第 11、12 頁）参照）。

また、安価な材料を用いて、簡便な作製法が選択できる高分子光導波路の検討も盛んである。例えば、リソグラフィーやエッチングなど半導体加工に用いる方法を適用したり、感光性高分子あるいはレジストを用いたりして高分子光導波路を形成している。特に感光性高分子を用いてコアを形成して導波路を形成する方法としては、パターンフィルムを通して、紫外線を照射し、未露光部を溶剤類で除去して形成する方法等がある。例えば不斉スピロ環骨格を有するエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸から得られる化合物が提案されている（例えば、特開平 10-170738 号公報（第 4、5 頁）参照）。その方法は簡便で低価格化には適している反面、又感光性高分子の透明性が不十分で吸収損

失が高かったり、作製されるコア形状の均一性、再現性に問題があつて、散乱損失が高くなったりすることがあり、その導波路特性が石英系光導波路と同程度の性能を有する高分子光導波路は作製されていない。

民生用情報処理端末にも、膨大な情報量増加による情報処理速度の向上をめざし、光電子基板の搭載が求められている。本発明の目的は上記の課題を解決するため、透明性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れ、フォトリソグラフ法により簡便に光導波路を形成することのできる加工性・作業性に優れた光導波路用材料を提供すること、更に好ましくは、希アルカリ水溶液でパターン化することが可能で、加工性に優れる低価格と高性能を同時に満足する光導波路等の用途に適する感光性樹脂、樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

### 発明の開示

本発明者らは前記の課題を解決するため、銳意研究の結果、本発明の感光樹脂（A）が透明性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れ、フォトリソグラフ法により簡便に光導波路を形成することのできる加工性・作業性に優れた光導波路用材料となりうること、特に、カルボキシル基含有（メタ）アクリレートオリゴマー（A'）と希釀剤（B）を主成分とする樹脂組成物、または感光樹脂（A）に更に2塩基酸または3塩基酸の1無水物（e）を反応させて得られる反応生成物含む樹脂（AA）が組成を変えることにより屈折率をある程度自由に制御できること、未露光部を希アルカリ水溶液（アルカリ可溶性でないときは有機溶剤）により除去することによりパターン化できること、光導波路のコア部やクラッド層に適用したとき光透過性に優れ、且つ平坦性に極めて優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

1. ポリオール化合物（a）と4塩基酸2無水物（b）との反応生成物であるポリエステル化合物（c）と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（d）との反応生成物から実質的になることを特徴とする感光性樹脂（A）、

2. ポリオール化合物 (a) がジオール化合物 (a') である上記第 1 項に記載の感光性樹脂 (A) 、

3. ポリエステル化合物 (c) がカルボキシル基含有ポリエステル化合物 (c') であり、分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) が分子中に 1 個の (メタ) アクリロイル基と 1 個のエポキシ基を有する化合物 (d') であり、得られる反応生成物がカルボキシル基含有 (メタ) アクリレートオリゴマー (A') である上記第 1 項に記載の感光性樹脂 (A) 、

4. ジオール化合物 (a') が、脂環式骨格を有する化合物である上記第 2 項に記載の感光性樹脂 (A) 、

5. ジオール化合物 (a') が、3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) -5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサン、トリシクロデカンジメタノール及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選択されたジオール化合物である上記第 2 項に記載の感光性樹脂 (A) 、

6. 4 塩基酸 2 無水物 (b) が、無水ピロメリット酸、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリート)、グリセリン-ビス(アンヒドロトリメリート) モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸 2 無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フランイル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物及び 3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フランイル) -ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオンからなる群から選択された 4 塩基酸 2 無水物である上記第 1 項～第 5 項のいずれか一項に記載の感光性樹脂 (A) 、

7. 分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) が、グリシジル (メタ) アクリレートである上記第 1 項～第 6 項のいずれか一項に記載の感光性樹脂 (A) 、
8. ジオール化合物 (a') が、3, 9-ビス (2-ヒドロキシー 1, 1-ジメチルエチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、2-(2-ヒドロキシー 1, 1-ジメチルエチル) - 5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサン、トリシクロデカンジメタノール及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選択されたジオール化合物であり、4 塩基酸 2 無水物 (b) が無水ピロメリット酸であり、(d) 成分がグリシジル (メタ) アクリレートである上記第 1 項に記載の感光性樹脂 (A)
9. 感光性樹脂 (A) に含まれる固形分の酸価が、120 mg · KOH/g 以下である上記第 1 項～第 8 項のいずれか一項に記載の感光性樹脂 (A) 、
10. 上記第 1 項～第 9 項のいずれか一項に記載の感光性樹脂 (A) および希釈剤 (XX) を含有することを特徴とする樹脂組成物、
11. 4 塩基酸 2 無水物 (b) とポリオール化合物 (a) の反応物であるカルボキシル基含有ポリエステル化合物 (c') と分子中に 1 個の (メタ) アクリロイル基と 1 個のエポキシ基を有する化合物 (d') の反応物であるカルボキシル基含有 (メタ) アクリレートオリゴマー (A') と希釈剤 (XX) を含有することを特徴とする上記第 10 項に記載の樹脂組成物、
12. 光導波路用樹脂組成物である上記第 11 項に記載の樹脂組成物、
13. 光重合開始剤 (C) を含有する上記第 10 項または第 12 項に記載の樹脂組成物、
14. 上記第 1 項に記載の感光樹脂 (A) 及び上記第 10 項に記載の希釈剤 (XX) 成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物 (D) を含有する上記第 10 項～第 13 項のいずれか一項に記載の樹脂組成物、
15. 上記第 10 項～第 14 項のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物、
16. 上記第 1 項～第 9 項のいずれか一項に記載の感光性樹脂 (A) 、架橋剤 (B) および光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

17. 架橋剤 (B) がエーテル結合を含んでも良い炭素数 3 ~ 20 程度の多価アルコールのポリ (メタ) アクリレートまたは酸素を含んでも良い 4 ~ 6 員脂肪族環を含む炭素数 6 ~ 25 のジグリコールと (メタ) アクリル酸との反応物である上記第 16 項に記載の感光性樹脂組成物、

18. 反応物が 2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンとアクリル酸の反応物である上記第 17 項に記載の感光性樹脂組成物、

19. 上記第 16 項 ~ 18 項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物、

20. 上記第 19 項に記載の硬化物の層を有する基材、

21. 上記第 20 項に記載の硬化物の層を有する光導波路、

22. 上記第 20 項に記載の基材又は第 21 項に記載の光導波路を有する物品、

23. ポリオール化合物 (a) と 4 塩基酸 2 無水物 (b) との反応生成物であるポリエステル化合物 (c) と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) との反応生成物から実質的になる感光性樹脂 (A) に、更に 2 塩基酸または 3 塩基酸の 1 無水物 (e) を反応させて得られる反応生成物を含むことを特徴とするアルカリ可溶性で、感光性の樹脂 (AA) 、

24. ジオール化合物 (a') と 4 塩基酸 2 無水物 (b) から得られるポリエステル化合物 (c) と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) から得られるエチレン性不飽和基を有するポリエステル化合物と 2 または 3 塩基酸 1 無水物 (e) との反応生成物を含むことを特徴とする上記第 23 項に記載の樹脂 (AA) 、

25. ジオール化合物 (a') が、脂環式骨格を有する化合物である上記第 24 項に記載の樹脂 (AA) 、

26. ジオール化合物 (a') が、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサン、トリシクロデカンジメタノール及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選択されたジオール化合物である

上記第24項に記載の樹脂（AA）、

27. 4塩基酸2無水物（b）が、無水ピロメリット酸、エチレングリコールービス（アンヒドロトリメリート）、グリセリンービス（アンヒドロトリメリート）モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス（3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、5-（2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル）-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物及び3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-（テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル）-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンからなる群から選択された4塩基酸2無水物である上記第24項～第26項のいずれか一項に記載の樹脂（AA）、

28. 分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（d）が、グリシジル（メタ）アクリレートである上記第24項～第27項のいずれか一項に記載の樹脂（AA）、

29. 2または3塩基酸1無水物（e）が、2または3カルボン酸1無水物である上記第24項～第28項のいずれか一項に記載の樹脂（AA）、

30. 2または3塩基酸1無水物（e）が、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸の中から選択された2または3塩基酸1無水物である上記第24項～第28項のいずれか一項に記載の樹脂（AA）、

31. 樹脂（AA）に含まれる固形分の酸価が50～150mg·KOH/gの範囲にある上記第24項～第30項のいずれか一項に記載の樹脂（AA）、

32. 上記第24項～第31項のいずれか一項に記載の樹脂（AA）、架橋剤（B）および光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

- 3 3 . 上記第 3 2 項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物、
- 3 4 . 上記第 3 3 項に記載の硬化物の層を有する基材、
- 3 5 . 上記第 3 3 項に記載の硬化物の層を有する光導波路、
- 3 6 . 上記第 3 4 項に記載の基材又は第 3 5 項に記載の光導波路を有する物品、を提供することにある。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下において（メタ）アクリルは、メタクリルまたはアクリルを、また、（メタ）アクリレートは、メタクリレートまたはアクリレートをそれぞれ表す。また、「部」及び「%」は特に断りのない限り質量基準である。本発明で使用する固形分酸価は J I S K - 0 0 7 0 に準拠した方法で測定された値を意味する。

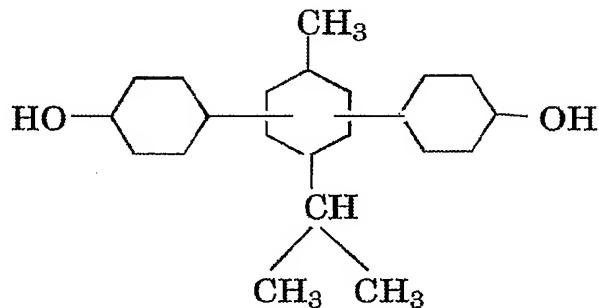
本発明の感光性樹脂（A）は、ポリオール化合物（a）、好ましくはジオール化合物（a'）と 4 塩基酸 2 無水物（b）との反応生成物であるポリエステル化合物と感光基として機能する分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（d）との反応生成物であることを特徴とする。また、本発明の樹脂（AA）は該感光性樹脂（A）と 2 または 3 塩基酸 1 無水物との反応生成物であることを特徴とするものである。

本発明の感光性樹脂（A）を製造するために使用するポリオール化合物（a）としては、2 個以上のアルコール性水酸基を有する化合物であれば特に制限はなく、例えばアルキルポリオール、シクロ環含有ポリオール、ジオキサン環含有ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、シリコンポリオール、及び 2 つ以上のアルコール性水酸基を持つエポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。ポリオール化合物（a）のなかでは、通常ジオール化合物（a'）がより好ましい。

アルキルポリオールとしては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

シクロ環含有ポリオールとしては、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビフェノール、トリシクロデカンジメタノール、

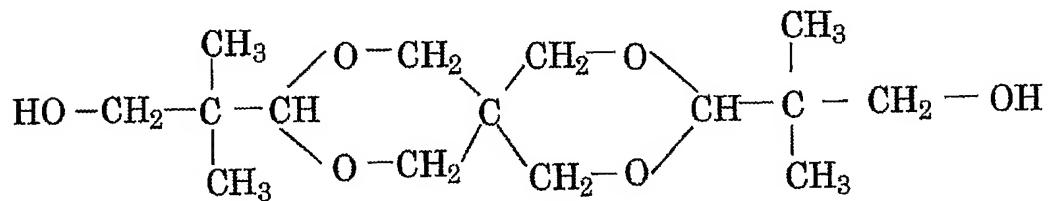
下記式



で示される化合物等が挙げられる。

ジオキサン環含有ポリオールとしては、5-エチル（又は5-メチル）-2-（2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル）-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサン

下記式



で示される3,9-ビス（2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン（スピログリコール）等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、縮合型ポリエステルポリオール、付加重合型ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

縮合型ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオ

ール、1,9-ノナンジオール、1,6-ヘキサンジメタノール、ダイマー酸ジオール、ポリエチレングリコール等のジオール化合物と、アジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸等の有機多塩基酸との縮合反応によって得られ、分子量は100～100,000が好ましい。

付加重合型ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンが挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。ポリカーボネートポリオールはポリオールの直接ホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換方法などによって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。

ポリエステルポリオールとしては、PEG(ポリエチレングリコール)系、PPG(ポリプロピレングリコール)系、PTG系ポリオール等が挙げられる。PEG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、エチレンオキサイドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PPG系ポリオールは、活性水素を有する化合物を反応開始剤として、プロピレンオキサイドを付加重合させたもので、分子量は100～100,000が好ましい。PTG系ポリオールは、テトラヒドロフランのカチオン重合によって合成され、分子量は100～100,000が好ましい。上記ポリエーテルポリオール以外のポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、分子量は100～100,000が好ましい。

2以上のアルコール性水酸基を有するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応物等を挙げることができる。好ましいエポキシ(メタ)アクリレートとしては、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ(メタ)アクリレート、ビフェノルジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリル酸エステル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジ(メタ)アクリル酸エステル等を挙げることができる。

他のポリオールとして、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルとそれ以外の(メタ)アクリル酸エステルの共重合物である(メタ)アクリルポリオール、ブタジエンの共重合物で末端にヒドロキシル基を有するホモ又

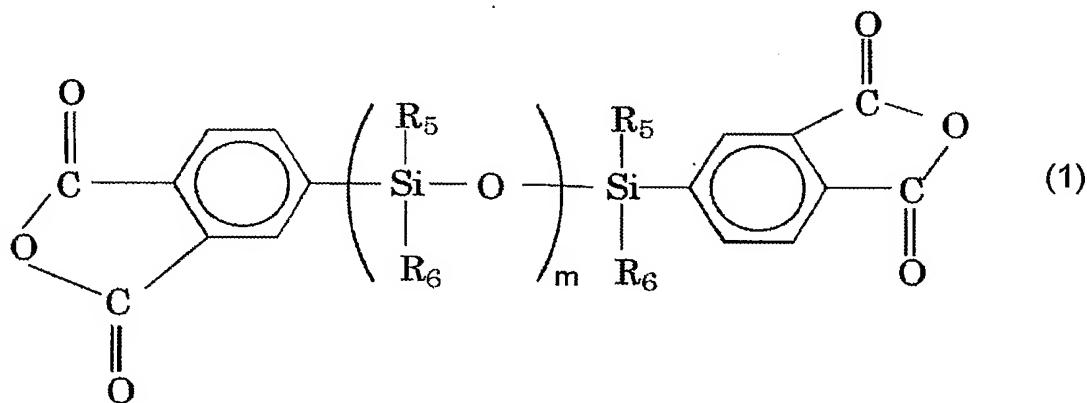
はコポリマーである、ポリブタジエンポリオール等が挙げられ、分子量は 100～1000, 000 が好ましい。これらポリオール化合物は、単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。

以上のポリオール化合物の中ではシクロ環含有ポリオールが好ましい。

硬化物の透明性、耐熱性の点から骨格中に脂環式骨格を有する化合物が更に好ましい。その中でも、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサン、トリシクロデカンジメタノール(例えば、トリシクロデカン-1, 5-ジメタノール、トリシクロデカン-1, 6-ジメタノール、トリシクロデカン-2, 5-ジメタノール等)及びシクロヘキサンジメタノール(例えば、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、シクロヘキサン-1, 3-ジメタノール等)からなる群から選択されたジオール化合物が、基板密着性に優れるためにより好ましい。

本発明の感光性樹脂(A)を製造するために使用する4塩基酸2無水物(b)は、カルボキシル基が二無水物構造をとるテトラカルボン酸の二無水物であれば特に制限は無い。4塩基酸、例えば、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸；3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3', 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸等のビフェニルテトラカルボン酸；3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸；1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等のナフタレンテトラカルボン酸；3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸；1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4'-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-

2, 2-ビス [4'-(2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン等のフェニルプロパンテトラカルボン酸；2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 7, 8-フェナンスレンテトラカルボン酸、4, 4'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタン、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラン)ナフト[1, 2c]フラン-1, 3-ジオン(新日本理化(株)製、リカシッドTDA-100)等の芳香族テトラカルボン酸、シクロブテンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸(新日本理化(株)製、リカシッドBT-100)、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペソレンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸等の4塩基酸から2分子の水分子を脱水してえられる二無水物、下記一般式(1)



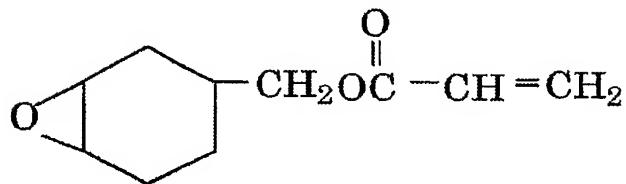
(式中、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は一価の炭化水素基、好ましくは炭素数1～10の炭化水素基、より好ましくは炭素数1～5のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基(フェニル基、トリル基、ナフチル基)を示し、それ同一でも異なっていてもよく、mは1以上の整数である)で表されるシリコン含有芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらは単独又は2種以上の組み合わせで使用することができる。4塩基酸2無水物のなかでは脂肪族テトラカルボ

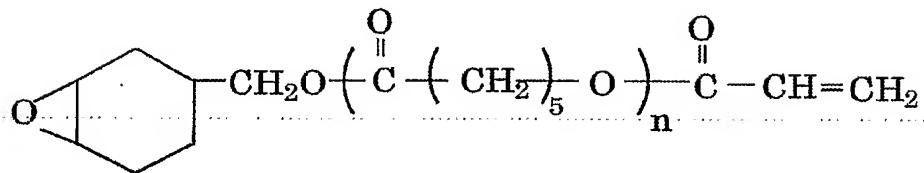
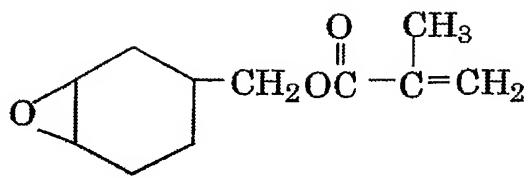
ン酸二無水物が好ましい。

透明性及び耐熱性に優れる硬化物が得られるという点では、無水ピロメリット酸、エチレングリコールービス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリンービス(アンヒドロトリメリテート)モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタントラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸2無水物、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物及び3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンからなる群から選択された1種又は2種以上の4塩基酸2無水物を用いるのが好ましい。

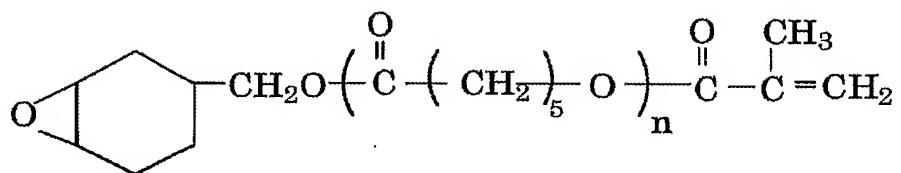
本発明の感光性樹脂(A)を製造するために使用する分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物(d)としては、特に制限はないが、分子中に1個の(メタ)アクリロイル基と1個のエポキシ基を有する化合物(d')が好ましい。

分子中に1個の(メタ)アクリロイル基と1個のエポキシ基を有する化合物(d')の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、





$n \doteq 1 \sim 5$



$n \doteq 1 \sim 5$

等を挙げることができる。感光性の点からグリシジル（メタ）アクリレートがより好ましい。

本発明の感光性樹脂（A）は、ジオール化合物（a）と4塩基酸2無水物（b）とを反応（以下第一反応という）させ、ポリエステル化合物（c）とした後、生成するカルボキシル基に分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（d）を反応（以下第二反応という）させることにより得ることができる。

第一反応は、無溶媒もしくはアルコール性水酸基を有さない下記する溶媒の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

溶媒を具体的に挙げれば例えば、ケトン類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等の低級脂肪族ケトンなど、芳香族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等、エ

一テル類；1，4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレンジコールジメチルエーテル、ジプロピレンジコールジエチルエーテル、トリエチレンジコールジメチルエーテル、トリエチレンジコールジエチルエーテル等のグリコールジ低級アルキルエーテル類 好ましくはモノまたはポリ低級アルキレンジコールジ低級アルキルエーテル、エステル類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル、好ましくは酢酸低級アルキルエステル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレンジコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート等のモノまたはポリ低級アルキレンジコールモノ低級アルキルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等の低級脂肪族ジカルボン酸のジ低級アルキルエステル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル類等、その他の溶媒；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶媒、更には後記する架橋剤（B）等が挙げられる。第一反応に、溶媒、架橋剤（B）を用いる場合、それらの濃度は、反応液質量に対し、0を越え70質量%が好ましい。

この第一反応における原料の仕込み割合としては、ジオール化合物（a）1当量に対し、4塩基酸2無水物（b）は50～100当量%であることが好ましい。この割合が、100当量%を越えると、中間に生成するポリエステル化合物の末端基が無水物となり、第二反応の際にゲル化を引き起こしたり、組成物としたとき保存安定性が低くなる恐れがある。反対にこの割合が50当量%未満の場合、中間に生成するポリエステル化合物の分子量が低くなり感光性が低下する場合や、未反応のジオール化合物が残存してしまう恐れがある。

また、4塩基酸2無水物（b）を基準にすると、（a）成分の使用量は、（b）成分中の酸無水物基1当量に対して、（a）成分中の水酸基が1当量を超える2.0当量以下あるいは0.5当量以上1当量未満となる量、好ましくは1.1～2.0当量となる量である。

反応は、無触媒もしくは塩基性触媒の存在下に行うことができる。無触媒で行う場合には、触媒の存在下に行う場合に比して反応温度が少し高めになる。低い反応温度で反応させる必要がある場合には、塩基性触媒の存在下で行うのが好ましい。反応温度は、原料、触媒の有無、触媒の使用量等により異なるので、一概にはいえないが、通常40～160°C程度の範囲である。好ましくは80°C以上、より好ましくは100°C以上で、かつ150°C以下、より好ましくは140°C以下である。また反応時間は原料、触媒の有無、反応温度等により変わるので一概に言えないが、1～60時間程度であり、反応温度が低いときは40～50時間程度と長く必要の場合もあるが、通常1～10時間程度が好ましい。

塩基性触媒の存在下で行う場合には、塩基性触媒と4塩基酸2触媒の無水物(b)との間に電荷移動錯体を形成し着色する恐れがあるので、触媒量は反応液量(重量)の1000ppm以下が好ましい。塩基性触媒としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノメタノールアミン、ジメタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハライド、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジメチルアミノピリジン、トリメチルfosfin、トリフェニルfosfin等を挙げることができる。

第二反応は、第一反応終了後、反応液に前記(d)成分を加え、第一反応で製造されるポリエステル化合物のカルボキシル基と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物(d)のエポキシ基を反応させる工程である。

本発明の感光性樹脂(A)は、第二反応で反応させる分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物(d)の仕込み量により、有機溶剤現像型、アルカリ水溶液現像型のいずれにも対応可能である。例えばアルカリ水溶液現像型にする場合、(d)成分の使用量は、(c)成分中のカルボキシル基1当量に対して(d)成分中のエポキシ基が0.05～0.8当量、好ましくは0.5～0.6当量となる量が好ましい。

分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物(d)の最大仕込み量は、化合物(d)の分子量及び第一反応で得られるポリエステル化合物の重量と固形分酸価により決定できる。すなわち、化合物(d)の分子量をm

w、第一反応で得られたポリエステル化合物の重量をm (g)、固体分酸価をAV (mg · KOH/g)としたとき、最大の仕込み量は、 $(AV \times m \times m_w) / (56110)$  の式で示すことができる（この56110は、KOHの分子量に1000を乗じたものである）。この最大量を仕込んだ場合、得られる感光性樹脂 (A) の固体分酸価は、理論上0mg · KOH/gとなり、有機溶剤現像型の感光性樹脂 (A) として提供できる。

また、前述の計算式から求められる最大仕込み量より少なく仕込んだ場合、得られる感光性樹脂 (A) は、酸価を有する材料となるため、アルカリ水溶液現像型の感光性樹脂 (A) として提供できる。この際の固体分酸価は、120mg · KOH/g以下となるような量を仕込むことが好ましく、0~120mg · KOH/gであることがより好ましい。固体分酸価が120mg · KOH/gを越えるような場合、感光基として機能する分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) の導入量が低くなり感度の低下や、架橋密度の低下による耐熱性の低下を引き起こす恐れがあるので好ましくない。

第二反応の時には、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、(c)成分と(d)成分の合計重量に対して、好ましくは、0.1~10重量%、特に好ましくは、0.2~3重量%である。また、触媒の量は、反応液の質量の500~10000ppmであっても良い。触媒は(a)成分と(b)成分を反応させる際に添加してあっても良い。

反応温度は、通常60~150°C、好ましくは80~120°Cである。又、反応時間は好ましくは5~60時間である。使用しうる触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルfosfin、トリフェニルスチビン、メチルトリフェニルスチビン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

また、反応時にはエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) のエチレン性不飽和基の熱重合を防止するため、熱重合禁止剤を添加することが好ましい。使用しうる熱重合禁止剤の具体例としては、例えばメトキノン、

ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、第三ブチルカテコール、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン等があげられるが、着色を極力抑えることができるという点でハイドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾールが好ましい。その使用量は、(c)成分と(d)成分の合計重量に対して好ましくは、0.01~1重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。また、該熱重合禁止剤は、反応液重量の100~10000 ppmを用いても良い。

本発明の感光性樹脂(A)は希釈剤(XX)、架橋剤(B)および光重合開始剤(C)からなる群から選ばれる1または2以上のものを含有することができる。これらのものを含有する感光性樹脂組成物は光部品間を接続する光導波路として有用であるほか、電子部品の層間の絶縁材、プリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

希釈剤(XX)を含む感光性樹脂組成物の好ましい一つとしては例えば、4塩基酸2無水物(b)とポリオール化合物(a)の反応物であるカルボキシル基含有ポリエステル化合物(c')と分子中に1個の(メタ)アクリロイル基と1個のエポキシ基を有する化合物(d')の反応物であるカルボキシル基含有(メタ)アクリレートオリゴマー(A')と希釈剤(XX)を含有する樹脂組成物(以下樹脂組成物1ということもある)を挙げることができる。

希釈剤(XX)としては、溶剤類(XX-1)や反応性希釈剤(XX-2)等を挙げることができる。

溶剤類(XX-1)の具体例としては、先の第一反応の箇所で挙げたアルコール性水酸基を有さない溶媒を挙げることができる。該溶剤の好ましいものとしては例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化

水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類が挙げられる。これらは1種又は2種以上併用して用いることができる。

反応性希釈剤（XX-2）としては常温液状でエチレン重合性基を有する化合物であれば特に制限はなく、例えばドデシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、シアノフェニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート等の单官能性（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、5-エチル（又は5-メチル）-2-（2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル）-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンのジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（又はテトラ）（メタ）アクリレートネオペンチルグリコールのε-カプロラクトン付加物のジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのε-カプロラクトン付加物のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのε-カプロラクトン付加物のトリ又はテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ又はヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのε-カプロラクトン付加物のポリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレートテトラブロモビスフェノールAポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールヘキサフルオロプロピルポリエトキシジ（メタ）アクリレート、水添ビスフ

エノールヘキサフルオロプロピルポリエトキシジ（メタ）アクリレート等の多官能性（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは1種又は2種以上併用して用いることができる。

樹脂組成物1は、任意成分として光重合開始剤（C）を含有しても良い。光重合開始剤（C）としては、後記感光性樹脂組成物（樹脂組成物2ともいう）の項の光重合開始剤（C）として記載するものをいずれも使用できる。好ましいものを例示すれば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルベンゾイソホメート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。

樹脂組成物1は、感光樹脂（A）及び希釈剤（XX）成分以外に、硬化樹脂の屈折率を適宜変える等の目的で、（A）及び（XX）成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物（D）を含有することもできる。（D）成分の具体例としては、（メタ）アクリレートオリゴマー（D-1）、マレイミド化合物（D-2）、ビニルエーテル化合物（D-3）、N-ビニル化合物（D-4）、多官能（メタ）アクリレート（D-5）等を挙げることができる。

（メタ）アクリレートオリゴマー（D-1）としては、ポリエステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート及びエポキシ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

ポリエステル（メタ）アクリレートの具体例としては、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、ネオベンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノールAポリエトキシジオール、水添ビスフェノールA、トリメチロールプロパン等のポリオール成分とマレイン酸、コハク酸、

フマル酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、セバチン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、等の多塩基酸及びこれらの無水物との反応物であるポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート；前記ポリオール成分と前記多塩基酸及びこれらの無水物とε-カプロラクトンとの反応物である環状ラクトン変性ポリエステルポリオールの(メタ)アクリレート等の多官能性ポリエステル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

ウレタン(メタ)アクリレートの具体例としては、有機ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物と水酸基含有(メタ)アクリレート化合物との反応物等を挙げることができる。

ウレタン(メタ)アクリレートの原料として使用される有機ポリイソシアネートの具体例としては、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの1種類以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を三量化したイソシアネート体等のポリイソシアネート等が挙げられる。

ウレタン(メタ)アクリレートの原料として使用されるポリオール化合物の具体例としては、前記ポリオール成分、ポリエステルポリオール、環状ラクトン変性ポリエステルポリオール等を挙げることができる。

ウレタン(メタ)アクリレートの原料として使用される水酸基含有(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレ

ート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

エポキシ(メタ)アクリレートの具体例としては、2官能性以上のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られる生成物等を挙げることができる。

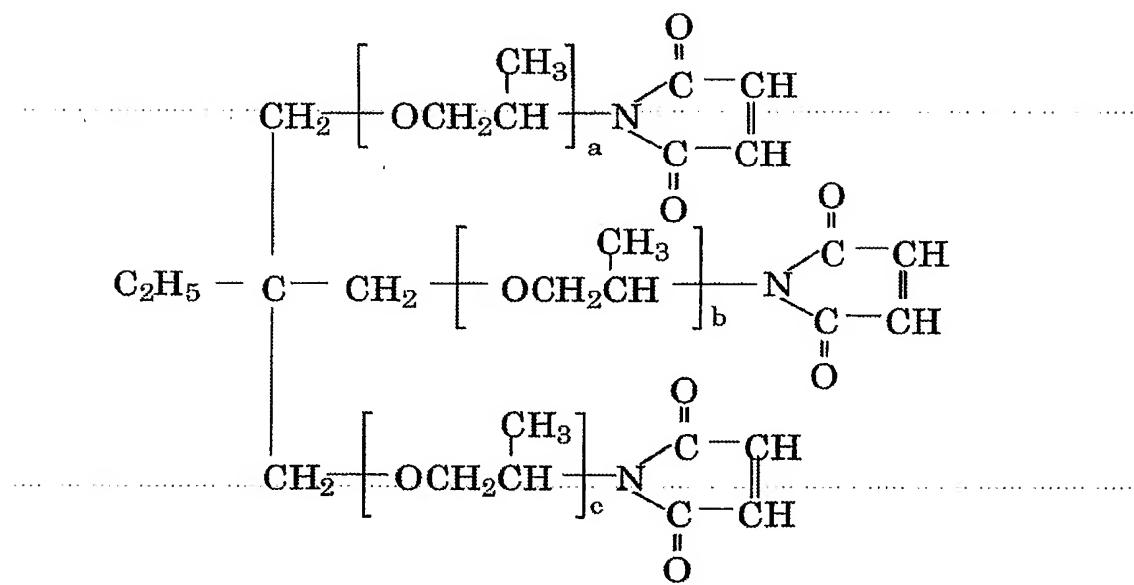
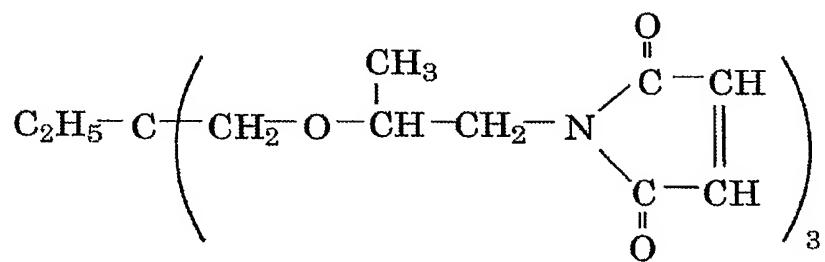
前記エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル、1,3-ビス[1-(2,3-エポキシプロポキシ)-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-(2,3-エポキシプロポキシ)-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル]ベンゼン、4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)オクタフルオロビフェニル、スピログリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

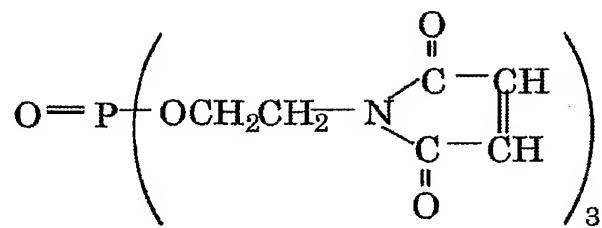
またこれら、エポキシ(メタ)アクリレートに多塩基酸無水物(例、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、パーフルオロ無水コハク酸、パーフルオロヘキサヒドロ無水フタル酸等)を反応させて得られるカルボキシル基変性エポキシ(メタ)アクリレートも(D-1)成分として好ましく使用することができる。

マレイミド化合物(D-2)の具体例としては、マレイミド基を含有する化合物であれば使用可能であり、特開昭58-40374号公報に記載されている1~3官能性マレイミド化合物、特開平3-12414号公報に記載のマレイミド基含有ウレタンオリゴマー等を挙げることができる。

具体例としては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-n-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-アリルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-2-メチル-プロピルマレイミド、N-シク

ロヘキシリマレイミド、N-2-エチルヘキシリマレイミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)マレイミド、N-(1-メトキシメチルプロピル)マレイミド、N-N'-1,6-ヘキサンビスマレイミド、ビス(3-N-マレイミドプロピル)ポリテトラメチレングリコール、ビス(2-N-マレイミドプロピル)ポリプロピレングリコール、ビス(2-N-マレイミドエチル)ポリエチレングリコール、1,2(1,3または1,4)-ビス(N-マレイミドメチル)シクロヘキサン、





等のマレイミド化合物、これらマレイミド化合物のマレイミド基中の不飽和炭素原子に結合した水素原子が塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基等で置換されたマレイミド化合物等を挙げることができる。

ビニルエーテル化合物 (D-3) の具体例としては、ヒドロキシメチルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノ又はジビニルエーテル、シクロヘキサンモノ又はジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテルポリテトラメチレングリコールジビニルエーテル、ポリウレタンポリビニルエーテル、ポリエステルポリビニルエーテル等を挙げることができる。

N-ビニル化合物 (D-4) の具体例としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等を挙げることができる。

多官能 (メタ) アクリレート (D-5) の具体例としては、前記反応性希釈剤 (XX-2) の項で記載した多官能 (メタ) アクリレートを挙げることができ、少なくとも1つのヒドロキシ基とアクリロイル基を有する、炭素数1~20程度のポリアルコールの (メタ) アクリレートが好ましい。

これらエチレン性不飽和基含有化合物 (D) の好ましいものとしては、(メタ) アクリレートオリゴマーまたはマレイミド化合物、等を挙げることができ、(メタ) アクリレートオリゴマーが好ましく、中でもエポキシ (メタ) アクリ

レートが好ましい。

樹脂組成物 1 における感光性樹脂 (A) 、希釈剤 (XX) 、光重合開始剤 (C) 及び上記 (D) 成分の使用割合としては、 (A) 成分 100 部に対して、 (XX) 成分は、 10 ~ 500 部が好ましく、特に好ましくは 20 ~ 200 部であり、 (D) 成分は、 0 ~ 150 部以下が好ましく、特に好ましくは、 30 ~ 120 部であり、 (C) 成分は、 (A) + (XX) + (D) 成分の総量 100 部に対して、 0 ~ 10 部が好ましく、特に好ましくは 0.05 ~ 6 部、更に好ましくは 1 ~ 3 部である。

なお、本発明において、必要な場合は、シランカップリング剤、チタン系カップリング剤、可とう性付与剤、特性改質剤等を加えることができる。これらの材料を単独あるいは混合して主成分に加えることにより樹脂組成物の特性を改質することができる。

例えば、本発明の樹脂組成物の接着性を高めるために加えるシランカップリング剤としては、  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N- $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N- $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N- $\beta$ - (アミノエチル) - $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、  $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 N- $\beta$ - (N-ビニルベンジルアミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、  $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、  $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル [3- (トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライド、  $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、  $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン、  $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシ

ランなどが挙げられる。

本発明の上記樹脂組成物1は、感光性樹脂(A)、希釈剤(XX)、光重合開始剤(C)及び前記エチレン性不飽和基含有化合物(D)並びに必要により前記のカップリング剤等を混合、溶解し、クリーンルーム内での口過をすることにより得ることができる。

本発明における光導波路の作製方法としては、クラッドは通常の高分子樹脂を用いる場合とコア材と同様の紫外線硬化樹脂を用いる場合では若干異なるが、その一例を下記する。

(1) 任意の基板に下層クラッドとなるコアよりも屈折率の小さな樹脂と溶媒を含む樹脂組成物を塗布する。塗布後、加熱乾燥などにより溶媒を除去する。ここに紫外線硬化樹脂を用いるときは紫外線を照射することにより硬化させる。

(2) この上にコアとなる本発明の樹脂組成物を塗布し、次に、導波路パターンを有するネガマスクを介して紫外線を照射し硬化させる。その後、この試料を希アルカリ水溶液、例えば3%ジエタノールアミン水溶液で現像し、マスクパターンに従い光照射部のみ硬化した導波路パターンを作製する。

(3) その後、この上にクラッド用の高分子樹脂又は紫外線硬化樹脂と溶媒を含む樹脂組成物塗布し、溶媒除去又は紫外線照射により硬化させる。

ここで下層クラッド、並びに最後に形成するコア側面部及びクラッドは同じ屈折率であることが望ましく、同一の材料である方が好適である。更に、クラッドに紫外線硬化樹脂を用いた場合、最上面表面が平坦化できる。この場合、多層の光配線が可能になり、多層化を行う場合は(2)、(3)を繰り返せばよい。

本発明の樹脂組成物1は樹脂の配合成分を変更することにより、屈折率をある程度自由に制御でき、さらに、フォトリソグラフィー法を用いることにより、簡便に導波路パターンを形成できるため導波路形成に適しており、導波路形成工程が簡略化できる。この光導波路用樹脂組成物は、スピンドルコーティング等の塗布性に優れており、希アルカリ水溶液でパターン化することが可能であるので加工性に優れている。硬化物は多層化も容易である。また、硬化物は光透過性が優れており、光伝送損失が少ない光導波路を作製することができる。さら

に、得られた光導波路は耐熱性に優れている。

また、上記と異なる好ましい樹脂組成物として、前記感光性樹脂（A）、架橋剤（B）及び光重合開始剤（C）を含有する感光樹脂組成物（樹脂組成物2ともいう）を挙げることができる。

上記樹脂組成物2に用いられる前記感光性樹脂（A）の含有割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常30～97重量%、好ましくは40～90重量%、より好ましくは50～80重量%である。

該樹脂組成物2は、例えば前記の感光性樹脂（A）に、光重合開始剤（C）および後記の架橋剤（B）もしくは前記の溶媒と後記の架橋剤（B）を混合することにより得ることができる。架橋剤（B）は、後記する架橋剤を単独又は混合して用いることができ、これらの使用量は任意である。

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる架橋剤（B）は、2つ以上の反応性基を持ち架橋性有する限り、特に制限なく使用できるが、使用しうる架橋剤（B）の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基を有する（メタ）アクリレート（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等）と多カルボン酸の酸無水物（例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等）の反応物であるハーフエステル、ポリエチレンジリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレンジリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレートまたはグリセンポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート等のエーテル結合を含んでも良い炭素数3～20程度の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート、好ましくは2～3価の多価アルコールのジまたはポリ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンギリコールのε-カプロラクトン付加物のジ（メ

タ) アクリレート (例えば、日本化薬 (株) 製、KAYARAD HX-220、HX-620、等) 、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールと  $\epsilon$ -カプロラクトンの反応物のポリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ (メタ) アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物と (メタ) アクリル酸との反応物であるエポキシ (メタ) アクリレート (なお、原料として使用するモノ又はポリグリシジル化合物としては例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等が挙げられる) 、酸素を含んでも良い4~6員脂肪族環を含む炭素数6~25のジグリコールと (メタ) アクリル酸との反応物、例えば3,9-ビス (2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル) -2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル) -5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサン、トリシクロデカンジメタノール、シクロヘキサンジメタノール等のジグリコールと (メタ) アクリル酸との反応物等を挙げることができる。これらの中で好ましいものとしては、エーテル結合を含んでも良い炭素数3~20程度の多価アルコールのポリ (メタ) アクリレート、好ましくは2~3価の多価アルコールのジまたはポリ (メタ) アクリレートおよび酸素を含んでも良い4~6員脂肪族環を含む炭素数6~25のジグリコールと (メタ) アクリル酸との反応物 (例えば2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル) -5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンとアクリル酸の反応物 [KAYARAD R-604 {商品名: 日本化薬 (株) 製2官能アクリレートモノマー} ]) が挙げられる。これらの添加割合は特に限定されないので、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、100%から上記感光性樹脂 (A) 及び下記する光重合開始剤 (C) の配合量を引いた残部でよいが、通常2~50重量

%、好ましくは、5～45重量%である。

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤（C）は、特に制限なく使用できるが、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類等が挙げられる。メチルベンゾイソホメート、等が挙げられる。

これらの添加割合としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1～20重量%、好ましくは、2～15重量%である。

これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。これらの促進剤の添加量としては、光重合開始剤（C）に対して、

100重量%以下が好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、光部品間を接続する光導波路として有用であるほか、電子部品の層間の絶縁材、プリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射により硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。

本発明の硬化物は、例えば光導波路、ビルトアップ工法用の層間絶縁材やレジスト膜としてプリント基板、光電子基板や光基板のような電気・電子・光部品に利用される。これらの具体例としては、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等が挙げられる。この硬化物層の膜厚は0.5～160μm程度で、1～100μm程度が好ましい。

本発明の光導波路は、例えば次のようにして製造することができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、本発明の感光性樹脂（A）より屈折率の小さいクラッド層を施した基板上に、スピンドルコート法、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160μmの膜厚で本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、通常50～110℃、好ましくは60～100℃で乾燥させることにより、感光塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接または間接に紫外線等の高エネルギー線（通常10～10000mJ/cm<sup>2</sup>程度のエネルギー）を照射し、次いで未露光部分を後記する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じて紫外線を照射したのち、得られた本発明の硬化物上をさらにクラッド層で覆うことにより透明性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた光導波路を施した基板が得られる。

上記、現像に使用される、現像液の具体例としては、例えば有機溶媒を用い

る場合、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、アーブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類の単独または2種以上の混合有機溶媒等が挙げられる。

また、現像液にアルカリ水溶液を用いる場合の具体例としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液やテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が挙げられる。

本発明の樹脂組成物の硬化層を有する基材は、前記した硬化物を基材上または基材内部にフォトリソグラフ法によりパターニングすることにより得ることができる。硬化層を形成するために使用する基材の具体例としては例えば、ガラスエポキシ基板、ガラス基板、セラミック基板、プラスチック基板、シリコンウェハー、化合物半導体ウェハー、石英板等があげられる。

本発明の光導波路を有する物品の具体例としては例えば、光電子基板、光配線基板、及びこれらを使用した電子機器（例えば、コンピューター、携帯電話等）があげられる。

次に、本発明のアルカリ可溶性感光性樹脂（AA）（単に樹脂（AA）とも言う）について説明する。

該樹脂（AA）は最初の記載した本発明の感光樹脂（A）に、更に、2または3塩基酸1無水物（e）を反応させる（以下第三反応ともいう）ことによって得ることができる。即ち、該樹脂（AA）はポリオール化合物（a）と4塩基酸2無水物（b）との反応生成物であるポリエステル化合物（c）と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（d）との反応生成物から実質的になる感光性樹脂（A）に、更に2塩基酸または3塩基酸の1無水物（e）を反応させることによって得ることができる。

該樹脂（AA）を製造するために使用する2または3塩基酸1無水物（d）は、この構造を有するものであれば制限なく用いることができるが、後記する組成物のアルカリ現像性を持たせるため、炭素数3～10の脂肪族または炭素数5～10の芳香族の2または3塩基酸1無水物があげられ、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等の2カルボン酸1無水物又は無水トリメリット酸等の3カルボン酸1無水物等を特に好ましく用いることができる。

第三反応は、前記感光樹脂（A）の製造における第二反応（ポリエステル化合物（c）と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（d）との反応）の終了後、反応液に2または3塩基酸1無水物（e）（以下1無水物（e）とも言う）を加え、第二反応で製造されるエチレン性不飽和基を有するポリエステル化合物（感光性樹脂（A））のアルコール性水酸基と1無水物（e）とを反応させるエステル化反応である。反応は前記感光樹脂（A）の製造における第一反応または第二反応で触媒を添加しているため、特に触媒を添加することなく行うことができる。ポリエステル化合物（感光性樹脂（A））100重量部に対する該1無水物（e）の添加量は5部～100部程度、好ましくは10部～50部程度である。その際の反応温度は60～130°Cであり、また反応時間は、好ましくは5～60時間である。

以上の様にして得られた上記樹脂（AA）はアルカリ可溶性の感光性樹脂であり、前記感光樹脂（A）のアルカリ可溶性のものと同様にして、光導波路用

として、また、その他の用途のための樹脂として使用することができる。

上記用途に該樹脂（AA）を用いる場合、必要に応じて、および前記の溶媒等を添加して、感光樹脂組成物として使用することができる。

該樹脂（AA）を含む好ましい感光性樹脂組成物としては該樹脂（AA）、架橋剤（B）および光重合開始剤（C）を含有するものが挙げられる（樹脂組成物3ともいう）。

上記樹脂組成物3は、例えば前記の該樹脂（AA）に、前記樹脂組成物2の項で記載した架橋剤（B）および光重合開始剤（C）を混合することにより得ることができる。架橋剤（B）は、単独又は2種以上混合して用いても良く、これらの使用量は任意である。

上記樹脂組成物3における前記感光性樹脂（AA）の含有割合としては、樹脂組成物3の全固形分を100重量%としたとき、通常30～97重量%、好ましくは40～90重量%、より好ましくは50～80重量%である。

上記樹脂組成物3に用いられる架橋剤（B）は、2つ以上の反応性基を持ち架橋性有する限り、特に制限なく使用できる。該架橋剤（B）の具体例としては前記樹脂組成物2の項で記載した架橋剤（B）を挙げることができる。樹脂組成物3におけるこれらの含有割合は特に限定されない。感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、100%から上記感光性樹脂（A）及び下記する光重合開始剤（C）の含有割合を引いた残部でよく、通常2～50重量%、好ましくは、5～45重量%である。

上記樹脂組成物3に用いられる光重合開始剤（C）は、光重合開始剤としての機能を持つものであれば、特に制限はなく、例えば前記樹脂組成物2の項で記載した光重合開始剤（C）を挙げることができる。これらは単独で使用しても良く、2種以上併用してもよい。樹脂組成物3におけるこれらの含有割合としては、樹脂組成物3の全固形分を100重量%としたとき、通常1～20重量%、好ましくは、2～15重量%である。

樹脂組成物3は前記樹脂組成物2の項で記載した促進剤を含んでいても良く、該促進剤は、上記光重合開始剤（C）と組み合わせて使用することができる。これらの促進剤の使用量は、光重合開始剤（C）に対して、0～100重量%

が好ましい。

樹脂組成物3は、前記樹脂組成物2と同様な用途に使用される。また、樹脂組成物3の硬化方法、硬化物の用途とも、前記樹脂組成物2と同様である。また、樹脂組成物3を用いた光導波路の製造も、樹脂組成物3を用いる場合は現像がアルカリ現像に限定される点を除いて、樹脂組成物2の項で記載した方法が使用しうる。

樹脂組成物3の硬化物の層を有する基材の製造、その製造に使用される基材、樹脂組成物3を用いた光導波路を有する物品の例等いずれも、前記樹脂組成物2の項で記載したのと同様である。

### 実施例

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお実施例中における固体分酸価はJIS K-0070に準拠し、下記のように行った。

樹脂溶液約1gを、メチルエチルケトン20mlおよびエタノール30mlからなる混合溶剤に溶解させる。この溶液に指示薬として、フェノールフタレンの1%エタノール溶液を2~3滴加え、これに、0.1mol/Lの水酸化カリウム溶液を徐々に滴下し、ピンク色に変色した時を中和点とする。その場合の酸価(AV)は、下記式によって求めることができ、この酸価を固体分濃度で割り、固体分酸価を算出することができる。

$$AV = ((B - C) * f * 5.611) / S$$

なお、式中における記号の意味は下記の通りである。

AV : 酸価 (mg · KOH/g)

B : 水酸化カリウム溶液の滴下量 (ml)

f : ファクター (使用する滴定用水酸化カリウム試薬ごとに定まっている調整値)

S : サンプル量 (g)

C : ブランク (混合溶剤の中和に要するKOH液の量)

## 実施例 A 1

## 感光樹脂 (A) の合成 (感光樹脂溶液 (A-1 A))

2 L-フラスコに反応溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 411.8 g、ポリオール化合物としてスピログリコールを 304.4 g (1,000 モル)、反応触媒としてトリフェニルホスフィンを 3.09 g 仕込み、攪拌し、分散させたこの分散液に、酸無水物として BT-100 (新日本理化製) を 180.2 g (0.909 モル) を加え、110°C の温度に加熱して 48 時間反応させた。反応後は透明な均一の溶液であった。この反応液にグリシジルメタクリレートを 133.3 g (0.937 モル)、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテルを 2.06 g 加え、98°C の温度で 24 時間反応させたあと、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 514.8 g 加え固形分濃度 (樹脂 / (樹脂 + 溶媒)) が 40% となるように濃度調整を行い、樹脂溶液を得た。樹脂溶液の酸価は 33 mg · KOH / g (固形分酸価は 82.5 mg · KOH / g) であった。この樹脂溶液を (A-1 A) とする。

## 実施例 A 2

## 感光樹脂 (A) の合成 (感光樹脂溶液 (A-2 A))

2 L-フラスコに反応溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 311.9 g、ポリオール化合物としてトリシクロデカンジメタノールを 84.2 g (0.429 モル) 及びスピログリコールを 173.8 g (0.571 モル)、反応触媒としてトリフェニルホスフィンを 2.67 g 仕込み、攪拌を行い分散させた。この分散液に酸無水物として BT-100 (新日本理化製) を 180.1 g (0.909 モル) を加え、110°C の温度で 48 時間反応させた。反応後は透明な均一の溶液となった。この反応液にグリシジルメタクリレートを 141.1 g (0.992 モル)、熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテルを 1.78 g 加え、98°C の温度で 24 時間反応させたのち、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 556.9 g 加え、固形分濃度 (樹脂 / (樹脂 + 溶媒)) が 40% となるように濃度調整を行い、樹脂溶液を得た。樹脂溶液の酸価は 32 mg · KOH / g

(固体分酸価は 8.0 mg · KOH/g) であった。この樹脂溶液を (A-2 A) とする。

#### 実施例 A 3

##### コア形成用樹脂組成物 (1 a) の調製

実施例 A 2 で得た生成物 (A-2 A) 175 g、ビスフェノール A ジグリジルエーテルのジアクリレート 30 g 及び 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (光重合開始剤) 3 g を混合、孔径 1  $\mu$ m のフィルターを通して濾過し、本発明の樹脂組成物 (1 a) 208 g を得た。この樹脂組成物 (1 a) の硬化後の屈折率は、波長 589 nm で 1.526 であった。

#### 実施例 A 4

##### クラッド形成用樹脂組成物 (1 b) の調製

実施例 1 で得た生成物 (A-1 A) 125 g、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート 50 g 及び 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 3 g を混合、孔径 1  $\mu$ m のフィルターを通して濾過し、本発明の樹脂組成物 (1 b) 178 g を得た。この樹脂組成物 (1 b) の硬化後の屈折率は、波長 589 nm で 1.480 であった。

#### 実施例 A 5

##### 光導波路の作製、試験

シリコン基板上に、実施例 A 4 で得た樹脂組成物 (1 b) をスピンドルコートにより塗布して、その全面に紫外線照射し、下部クラッド層を形成させた。次にこの上に、前記、実施例 A 3 で得た樹脂組成物 (1 a) をスピンドルコートにより 5 nm の厚さに塗布した。

次に、導波路パターンを有するネガマスクを介して紫外線を照射し、その後、この試料を 3 % 炭酸ソーダ水溶液を用いて現像し、コア層となる導波路パターンを形成させた。その後、この導波路パターンおよび下部クラッド層の上に、前記、樹脂組成物 (1 b) を 15  $\mu$ m の厚さに塗布し、紫外線を照射して硬化させ、コア側面部及び上部のクラッドを形成させ光導波路を作製した。この操作により、硬化後の屈折率 1.483 の樹脂組成物 (1 b) の硬化物からなる下部クラッド層と上部クラッド層、および屈折率 1.511 の樹脂組成物 (1

a) の硬化物からなるコアを有するマルチモードチャンネル導波路が作製できた。

得られた光導波路を 5 cm の長さに切り出し、150 °C の乾燥器に 24 時間放置した後、633 nm の He-Ne レーザー光を用いて光導波損失を調べたら 0.25 dB/cm であった。

### 実施例 B 1

#### 感光樹脂 (A) の合成 (感光樹脂溶液 (A-1B))

攪拌装置、還流冷却管をつけた 2 L フラスコ中に、ジオール化合物 (a') として 3,9-ビス (2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン (日本ヒドラジン製、商品名: スピログリコール) を 304.4 g (1.000 モル)、4 塩基酸 2 無水物 (b) として、無水ピロメリット酸 (日本触媒製) を 167.8 g (0.769 モル)、反応溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 296.8 g 仕込み、130 °C で 4 時間反応させた。反応後の固体分酸価は、183 mg · KOH/g であった。次いでこの反応溶液に、熱重合禁止剤として 2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを 1.70 g、グリシジルメタクリレート (日本油脂製、商品名: ブレンマー G) を 79.0 g (0.556 モル)、触媒としてトリフェニルfosfin を 2.54 g をそれぞれ仕込み均一な溶液とした後、110 °C で 8 時間反応させたのち、固体分濃度を 50 重量 % に調整するためにさらに溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 254.4 g 添加し、本発明の感光性樹脂を含む無色透明の樹脂溶液を得た。固体分酸価を測定したところ、102 mg · KOH/g であった。この樹脂溶液を (A-1B) とする。なお、固体分酸価は、JIS K 0070 に準拠して測定した (以下の実施例においても同様)。

### 実施例 B 2

#### 感光樹脂 (A) の合成 (感光樹脂溶液 (A-2B))

攪拌装置、還流冷却管をつけた 2 L フラスコ中に、ジオール化合物 (a') として 2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンを 218.3 g (1.000 モル)、

4 塩基酸 2 無水物 (b) として、無水ピロメリット酸（日本触媒製）を 167.8 g (0.769 モル)、反応溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 386.0 g 仕込み、130 °C で 4 時間反応させた。反応後の固体分酸価は、224 mg · KOH/g であった。次いでこの反応溶液に、熱重合禁止剤として 2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを 3.63 g、グリシジルメタクリレート（日本油脂製、商品名：ブレンマー G）を 218.6 g (1.538 モル)、触媒としてトリフェニルfosfin を 3.63 g をそれぞれ仕込み均一な溶液とした後、110 °C で 8 時間反応させたのち、固体分濃度を 50 重量% に調整するためにさらに溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 218.6 g 添加し、無色透明の本発明の感光性樹脂を含む樹脂溶液を得た。固体分酸価を測定したところ、2 mg · KOH/g であった。この樹脂溶液を (A-2B) とする。

### 実施例 B 3

#### 感光性樹脂組成物（樹脂組成物 2）の調製および硬化物膜の形成

実施例 1 で得られた樹脂溶液 (A-1B) を 75 g (組成物の固体分に対し 59.0 重量%)、架橋剤 (B) としてトリメチロールプロパントリアクリレート 25 g (組成物の固体分に対し 39.4 重量%)、光重合開始剤 (C) としてベンジルジメチルケタールを 1 g (組成物の固体分に対し 1.6 重量%)、濃度調整用溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 26 g 加えた。その後孔径 0.3 μm のフィルターにて濾過を行い、本発明の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を厚さ 1 mm の石英板上にスピンコート法により塗布し、表面温度 60 °C のホットプレート上で 5 分間、表面温度 90 °C のホットプレート上で 15 分間プレベーク処理を行い膜厚 50 μm の塗膜を得た。次にこの塗膜に 5000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、本発明の感光性樹脂組成物を硬化せしめ、硬化塗膜を有した石英板を得た。この膜の透過率を測定したところ、500 ~ 900 nm の範囲において 99.5% 以上の透過率を有しており、極めて透明性の高い硬化物であることがわかった。

また、同じ感光性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し同条件のプレベーク処理を行い塗膜を得た。この塗膜上に、導波路パターンの描画されたマスクを密

着させ、5000 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。その後、1%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に1分間浸漬し、未露光部分を溶解させた。水洗後、5000 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を後露光したのち、得られたパターン断面を電子顕微鏡を用いて観察したところ矩形のパターンであった。さらに、パターンが描画された基板を温度260°Cのはんだ浴に20秒間つけた後、得られたパターンの断面を電子顕微鏡で用いて観察したところ、ほとんど形状の変化は無く極めて耐熱性の高い硬化物であることがわかった。

#### 実施例B 4

##### 感光性樹脂組成物（樹脂組成物2）の調製および硬化物膜の形成

実施例B 2で得られた樹脂溶液（A-2B）を75g（組成物の固形分に対し59.0重量%）、架橋剤（B）としてKAYARAD R-604{商品名：日本化薬（株）製2官能アクリレートモノマー}25g（組成物の固形分に対し39.4重量%）、光重合開始剤（C）として2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オノンを1g（組成物の固形分に対し1.6重量%）、濃度調整用溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを26g加えた。その後孔径0.3μmのフィルターにて濾過を行い、本発明の感光性樹脂組成物（樹脂組成物2）を得た。この感光性樹脂組成物を厚さ1mmの石英板上にスピンドルコート法により塗布し、表面温度60°Cのホットプレート上で5分間、表面温度90°Cのホットプレート上で15分間プレベーク処理を行い膜厚50μmの塗膜を得た。次にこの塗膜に5000 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、本発明の樹脂組成物を硬化せしめ、硬化塗膜を有した石英板を得た。この膜の透過率を測定したところ、450～900 nmの範囲において99.5%以上の透過率を有しており、極めて透明性の高い硬化物であることがわかった。

また、同じ感光性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し同条件のプレベーク処理を行い塗膜を得た。この塗膜上に、導波路パターンの描画されたマスクを密着させ、5000 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート50重量%、イソプロパノール50重量%からなる混合有機溶剤現像液に1分間浸漬し、未露光部分を溶解させた。その

後イソプロパノール中に浸漬させリソス処理を行った後、 $5000 \text{ mJ/cm}^2$  の紫外線を後露光した。得られたパターン断面を電子顕微鏡を用いて観察したところ矩形のパターンであった。さらに、パターンが描画された基板を温度 260°C のはんだ浴に 20 秒間つけた後、得られたパターンの断面を電子顕微鏡で用いて観察したところ、ほとんど形状の変化は無く極めて耐熱性の高い硬化物であることがわかった。

### 実施例 C 1

#### 感光樹脂 (AA) の合成 (感光樹脂溶液 (AA-1C))

攪拌装置、還流冷却管をつけた 2 L フラスコ中に、反応溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下 PGMEA という) 463.7 g、ジオール化合物 (a') として 3,9-ビス (2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル) -2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン (日本ヒドラジン製、商品名: スピログリコール) を 304.4 g (1.000 モル)、4 塩基酸 2 無水物 (b) として、無水ピロメリット酸 (日本触媒製) を 167.8 g (0.769 モル) を仕込み 130°C で 4 時間反応させた。反応後の溶液酸価は、93 mg · KOH/g であり、完全にポリエステル化反応が終了していることを確認した。この反応溶液に、熱重合禁止剤として 2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを 3.48 g、触媒としてトリフェニルfosfin 3.48 g をそれぞれ仕込み均一な溶液とした後、グリシジルメタクリレート (日本油脂製、商品名: ブレンマー G) を 223.3 g (1.538 モル) 仕込んだ。この溶液を 110°C に昇温して 8 時間反応させた。反応後の溶液酸価は、1 mg · KOH/g であり、ほぼ完全に反応が終了していることを確認した。ついでこの反応液に、PGMEA を 347.6 g、(e) 成分として、無水コハク酸を 115.8 g (1.157 モル) 仕込み、110°C で 4 時間反応を行い、本発明の感光性樹脂 50 重量 % を含む樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を (AA-1C) とする。反応後の溶液酸価は、45 mg · KOH/g (固体分酸価: 90 mg · KOH/g 相当) であり、ほぼ完全に反応が終了していることを確認した。なお、固体分酸価は、JIS K 0070 に準拠して測定した (以下の実施例においても同様)。

## 実施例 C 2

## 感光樹脂 (AA) の合成 (感光樹脂溶液 (AA-2C))

攪拌装置、還流冷却管をつけた 2 L フラスコ中に、反応溶媒として PGMEA 316.3 g、ジオール化合物 (a') としてトリシクロデカンジメタノールを 196.3 g (1.000 モル)、4 塩基酸 2 無水物 (b) として、無水ピロメリット酸 (日本触媒製) を 167.8 g (0.769 モル) を仕込み 130°C で 4 時間反応させた。反応後の溶液酸価は、127 mg · KOH/g であり、完全にポリエステル化反応が終了していることを確認した。この反応溶液に、熱重合禁止剤として 2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを 2.71 g、触媒としてトリフェニルfosfin 2.71 g をそれぞれ仕込み均一な溶液とした後、グリシジルメタクリレート (日本油脂製、商品名: ブレンマー G) を 223.3 g (1.538 モル) 仕込んだ。この溶液を 110°C に昇温して 8 時間反応させた。反応後の溶液酸価は、1 mg · KOH/g であり、ほぼ完全に反応が終了していることを確認した。ついでこの反応液に、PGMEA を 368.9 g、(d) 成分として、無水コハク酸を 97.8 g (0.977 モル) 仕込み、110°C で 4 時間反応を行い、本発明の感光性樹脂 50 重量 % を含む樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を (AA-2C) とする。反応後の溶液酸価は、42 mg · KOH/g (固体分酸価: 84 mg · KOH/g 相当) であり、ほぼ完全に反応が終了していることを確認した。

## 実施例 C 3

## 感光樹脂 (AA) の合成 (感光樹脂溶液 (AA-3C))

攪拌装置、還流冷却管をつけた 2 L フラスコ中に、反応溶媒として PGMEA 406.3 g、ジオール化合物 (a') として 2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンを 218.3 g (1.000 モル)、4 塩基酸 2 無水物 (b) として、無水ピロメリット酸 (日本触媒製) を 167.8 g (0.769 モル) を仕込み 130°C で 4 時間反応させた。反応後の溶液酸価は、109 mg · KOH/g であり、完全にポリエステル化反応が終了していることを確認した。この反応溶液に、熱重合禁止剤として 2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを 3.0

5 g、触媒としてトリフェニルfosfin 3. 05 gをそれぞれ仕込み均一な溶液とした後、グリシジルメタクリレート（日本油脂製、商品名：ブレンマーG）を223. 3 g（1. 538モル）仕込んだ。この溶液を110°Cに昇温して8時間反応させた。反応後の溶液酸価は、2 mg · KOH/gであり、ほぼ完全に反応が終了していることを確認した。ついでこの反応液に、PGMEAを430. 0 g、（e）成分として、テトラヒドロ無水フタル酸を226. 7 g（1. 490モル）仕込み、110°Cで4時間反応を行い、本発明の感光性樹脂50重量%を含む樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を（AA-3C）とする。反応後の溶液酸価は、52 mg · KOH/g（固体分酸価：104 mg · KOH/g相当）であり、ほぼ完全に反応が終了していることを確認した。

#### 実施例C4

##### 感光樹脂（AA）の合成（感光樹脂溶液（AA-4C））

攪拌装置、還流冷却管をつけた2Lフラスコ中に、反応溶媒としてPGMEA 429. 5 g、ジオール化合物（a'）として2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサンを129. 8 g（0. 595モル）及び3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンを123. 4 g（0. 405モル）、4塩基酸2無水物（b）として、無水ピロメリット酸（日本触媒製）を167. 8 g（0. 769モル）を仕込み130°Cで4時間反応させた。反応後の溶液酸価は、101 mg · KOH/gであり、完全にポリエステル化反応が終了していることを確認した。この反応溶液に、熱重合禁止剤として2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾールを3. 22 g、触媒としてトリフェニルfosfin 3. 22 gをそれぞれ仕込み均一な溶液とした後、グリシジルメタクリレート（日本油脂製、商品名：ブレンマーG）を223. 3 g（1. 538モル）仕込んだ。この溶液を110°Cに昇温して8時間反応させた。反応後の溶液酸価は、2 mg · KOH/gであり、ほぼ完全に反応が終了していることを確認した。ついでこの反応液に、PGMEAを393. 3 g、（e）成分として、テトラヒドロ無水フタル酸を178. 5 g（1. 173モル）仕込み、110°Cで4時間反応を行い、

本発明の感光性樹脂 50 重量%を含む樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を (AA-4C) とする。反応後の溶液酸価は、41 mg·KOH/g (固体分酸価: 82 mg·KOH/g相当) であり、ほぼ完全に反応が終了していることを確認した。

### 実施例 C 5

感光性樹脂組成物 (樹脂組成物 3) の調製、硬化膜および導波路パターンの作成

実施例 C 1 で得られた樹脂溶液 (AA-1C) を 75 g (組成物の固体分に対し 59.0 重量%)、架橋剤 (B) として KAYARAD R-604 {商品名: 日本化薬 (株) 製 2 官能アクリレートモノマー} 25 g (組成物の固体分に対し 39.4 重量%)、光重合開始剤 (C) として 2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オンを 1 g (組成物の固体分に対し 1.6 重量%)、濃度調整用溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 26 g 加えた。その後孔径 0.3 μm のフィルターにて濾過を行い、本発明の感光性樹脂組成物 (樹脂組成物 3) を得た。この感光性樹脂組成物を厚さ 1 mm の石英板上にスピンドルコート法により塗布し、表面温度 60 °C のホットプレート上で 5 分間、表面温度 90 °C のホットプレート上で 15 分間プレベーク処理を行い膜厚 50 μm の塗膜を得た。

次にこの塗膜に 5000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、本発明の感光性樹脂組成物を硬化せしめ、硬化塗膜を有した石英板を得た。この膜の透過率を測定したところ、450 ~ 900 nm の範囲において 99.5% 以上の透過率を有しており、極めて透明性の高い硬化物であることがわかった。また、同じ感光性樹脂組成物をガラス基板上に塗布し同条件のプレベーク処理を行い塗膜を得た。この塗膜上に、導波路パターンの描画されたマスクを密着させ、5000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射した。その後、1.5 重量% のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に 1 分間浸漬し、未露光部分を溶解させた。その後水洗し、5000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を後露光した。得られたパターン断面を電子顕微鏡を用いて観察したところ矩形のパターンが解像されていた。さらに、パターンが描画された基板を温度 260 °C のはんだ浴に 20 秒間つけ

た後、得られたパターンの断面を電子顕微鏡で用いて観察したところ、ほとんど形状の変化は無く極めて耐熱性の高い硬化物であることがわかった。

#### 実施例 C 6

##### 感光性樹脂組成物（樹脂組成物 3）の調製および光導波路の作成

実施例 C 2 で得られた樹脂溶液（AA-2C）を 75 g（組成物の固形分に対し 59.0 重量%）、架橋剤（B）として KAYARAD R-684 {商品名：日本化薬（株）製 2 官能アクリレートモノマー} 25 g（組成物の固形分に対し 39.4 重量%）、光重合開始剤（C）として 2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパン-1-オンを 1 g（組成物の固形分に対し 1.6 重量%）、濃度調整用溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 26 g 加えた。その後孔径 0.3  $\mu\text{m}$  のフィルターにて濾過を行い、本発明の感光性樹脂組成物（樹脂組成物 3）を得た。この感光性樹脂組成物の固形分の屈折率は、1.52 であった。

この感光性樹脂を、エポキシ樹脂を主成分とする屈折率 1.47 のクラッド層を有する基板上にスピンドルコート法により塗布し、表面温度 60 °C のホットプレート上で 5 分間、表面温度 90 °C のホットプレート上で 15 分間プレベーク処理を行い膜厚 50  $\mu\text{m}$  の塗膜を得た。この塗膜上に、導波路パターンの描画されたマスクを密着させ、5000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射した。その後、1.5 重量% のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に 1 分間浸漬し、未露光部分を溶解させ、水洗、乾燥後 5000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を後露光した。次いで、得られたパターン上に、エポキシ樹脂を主成分とする屈折率 1.47 の樹脂液を前面塗布、150 °C で 2 時間硬化させオーバークラッド層を設け光導波路を作成した。得られた導波路の光伝送損失は、0.2 dB/cm (650 nm) であり、導波路として実用レベルのものであることがわかった。なお、屈折率は、アッペ屈折率計で測定した。

#### 実施例 C 7、C 8

実施例 C 3 及び実施例 C 4 で得られた樹脂溶液を用いて、実施例 C 6 と同様の操作により、本発明の感光性樹脂組成物（樹脂組成物 3）を調製し、それを用いて、実施例 C 6 と同様の操作により、導波路を作成した。樹脂溶液（AA

– 3 C) から得られた導波路の光伝送損失は、0.15 dB/cm (650 nm) であり、導波路として実用レベルのものであった。また、樹脂溶液 (A A – 4 C) から得られた導波路の光伝送損失は、0.10 dB/cm (650 nm) であり、導波路として実用レベルのものであることがわかった。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の感光性樹脂 (A) および (A A) は、必要応じて、希釈剤 (X X)、架橋剤 (B) および光重合開始剤 (C) 等を適宜配合した樹脂組成物とすることにより、透明性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れる硬化物とすることができます、更に該組成物はスピンドルコーティング等の塗布性に優れており、フォトリソグラフィー法を用いることにより、簡便に光導波路パターンを形成でき、また平坦化も容易であり、また、該組成物の配合等を代えることにより屈折率も変えることができる等多くの利点を有することから、本発明の樹脂、樹脂組成物は光導波路パターンを形成材料等として幅広く利用可能であり、該樹脂組成物の硬化物は光導波路のコアおよびクラッドとして特に有用である。

## 請求の範囲

1. ポリオール化合物 (a) と 4 塩基酸 2 無水物 (b) との反応生成物であるポリエステル化合物 (c) と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) との反応生成物から実質的になることを特徴とする感光性樹脂 (A)。
2. ポリオール化合物 (a) がジオール化合物 (a') である請求の範囲第 1 項に記載の感光性樹脂 (A)。
3. ポリエステル化合物 (c) がカルボキシル基含有ポリエステル化合物 (c') であり、分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) が分子中に 1 個の (メタ) アクリロイル基と 1 個のエポキシ基を有する化合物 (d') であり、得られる反応生成物がカルボキシル基含有 (メタ) アクリレートオリゴマー (A') である請求の範囲第 1 項に記載の感光性樹脂 (A)。
4. ジオール化合物 (a') が、脂環式骨格を有する化合物である請求の範囲第 2 項に記載の感光性樹脂 (A)。
5. ジオール化合物 (a') が、3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) -5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサン、トリシクロデカンジメタノール及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選択されたジオール化合物である請求の範囲第 2 項に記載の感光性樹脂 (A)。
6. 4 塩基酸 2 無水物 (b) が、無水ピロメリット酸、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリン-ビス(アンヒドロトリメリテート) モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸 2 無水物、2, 2-ビス (3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニ

ル) ヘキサフルオロプロパン、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フランニル)-3-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物及び3a,4,5,9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオンからなる群から選択された4塩基酸2無水物である請求の範囲第1項~第5項のいずれか一項に記載の感光性樹脂(A)。

7. 分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物(d)が、グリシジル(メタ)アクリレートである請求の範囲第1項~第6項のいずれか一項に記載の感光性樹脂(A)。

8. ジオール化合物(a')が、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサン、トリシクロデカンジメタノール及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選択されたジオール化合物であり、4塩基酸2無水物(b)が無水ピロメリット酸であり、(d)成分がグリシジル(メタ)アクリレートである請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂(A)

9. 感光性樹脂(A)に含まれる固形分の酸価が、120mg·KOH/g以下である請求の範囲第1項~第8項のいずれか一項に記載の感光性樹脂(A)。

10. 請求の範囲第1項~第9項のいずれか一項に記載の感光性樹脂(A)および希釈剤(XX)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

11. 4塩基酸2無水物(b)とポリオール化合物(a)の反応物であるカルボキシル基含有ポリエステル化合物(c')と分子中に1個の(メタ)アクリロイル基と1個のエポキシ基を有する化合物(d')の反応物であるカルボキシル基含有(メタ)アクリレートオリゴマー(A')と希釈剤(XX)を含有することを特徴とする請求の範囲第10項に記載の樹脂組成物。

12. 光導波路用樹脂組成物である請求の範囲第11項に記載の樹脂組成物、

13. 光重合開始剤(C)を含有する請求の範囲第10項または第12項に記載の樹脂組成物。

14. 請求の範囲第1項に記載の感光樹脂(A)及び請求の範囲第10項に記

載の希釈剤（XX）成分以外のエチレン性不飽和基含有化合物（D）を含有する請求の範囲第10項～第13項のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

15. 請求の範囲第10項～第14項のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物。

16. 請求の範囲第1項～第9項のいずれか一項に記載の感光性樹脂（A）、架橋剤（B）および光重合開始剤（C）を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

17. 架橋剤（B）がエーテル結合を含んでも良い炭素数3～20程度の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレートまたは酸素を含んでも良い4～6員脂肪族環を含む炭素数6～25のジグリコールと（メタ）アクリル酸との反応物である請求の範囲第16項に記載の感光性樹脂組成物。

18. 反応物が2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサンとアクリル酸の反応物である請求の範囲第17項に記載の感光性樹脂組成物。

19. 請求の範囲第16項～18項のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

20. 請求の範囲第19項に記載の硬化物の層を有する基材。

21. 請求の範囲第20項に記載の硬化物の層を有する光導波路。

22. 請求の範囲第20項に記載の基材又は第21項に記載の光導波路を有する物品。

23. ポリオール化合物（a）と4塩基酸2無水物（b）との反応生成物であるポリエステル化合物（c）と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（d）との反応生成物から実質的になる感光性樹脂（A）に、更に2塩基酸または3塩基酸の1無水物（e）を反応させて得られる反応生成物を含むことを特徴とするアルカリ可溶性で、感光性の樹脂（AA）。

24. ジオール化合物（a'）と4塩基酸2無水物（b）から得られるポリエステル化合物（c）と分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（d）から得られるエチレン性不飽和基を有するポリエステル化合物と2または3塩基酸1無水物（e）との反応生成物を含むことを特徴とする請求の

範囲第 2 3 項に記載の樹脂 (AA)。

25. ジオール化合物 (a') が、脂環式骨格を有する化合物である請求の範囲第 2 4 項に記載の樹脂 (AA)。

26. ジオール化合物 (a') が、3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル) - 5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサン、トリシクロデカンジメタノール及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選択されたジオール化合物である請求の範囲第 2 4 項に記載の樹脂 (AA)。

27. 4 塩基酸 2 無水物 (b) が、無水ピロメリット酸、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセリン-ビス(アンヒドロトリメリテート) モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸 2 無水物、2, 2-ビス (3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 4-アンヒドロジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル) -3-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物及び 3a, 4, 5, 9b-テトラヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオンからなる群から選択された 4 塩基酸 2 無水物である請求の範囲第 2 4 項～第 2 6 項のいずれか一項に記載の樹脂 (AA)。

28. 分子中にエチレン性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物 (d) が、グリシジル (メタ) アクリレートである請求の範囲第 2 4 項～第 2 7 項のいずれか一項に記載の樹脂 (AA)。

29. 2 または 3 塩基酸 1 無水物 (e) が、2 または 3 カルボン酸 1 無水物である請求の範囲第 2 4 項～第 2 8 項のいずれか一項に記載の樹脂 (AA)。

30. 2 または 3 塩基酸 1 無水物 (e) が、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキ

サヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸の中から選択された 2 または 3 塩基酸 1 無水物である請求の範囲第 2 4 項～第 2 8 項のいずれか一項に記載の樹脂 (AA) 。

3 1 . 樹脂 (AA) に含まれる固形分の酸価が 5 0 ～ 1 5 0 m g · K O H / g の範囲にある請求の範囲第 2 4 項～第 3 0 項のいずれか一項に記載の樹脂 (AA) 。

3 2 . 請求の範囲第 2 4 項～第 3 1 項のいずれか一項に記載の樹脂 (AA) 、架橋剤 (B) および光重合開始剤 (C) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

3 3 . 請求の範囲第 3 2 項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

3 4 . 請求の範囲第 3 3 項に記載の硬化物の層を有する基材。

3 5 . 請求の範囲第 3 3 項に記載の硬化物の層を有する光導波路。

3 6 . 請求の範囲第 3 4 項に記載の基材又は第 3 5 項に記載の光導波路を有する物品。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/02081

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> C08G63/91, C08F290/06, C08L67/06, G02B6/12, G02B6/122

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F290/06, C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1926-2003 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X      | JP 2002-138140 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.),<br>14 May, 2002 (14.05.02),<br>Claims 5, 6<br>(Family: none)                 | 1, 2, 6, 9            |
| A         | JP 2001-51415 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.),<br>23 February, 2001 (23.02.01),<br>Column 1, lines 2 to 37<br>(Family: none) | 1-36                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

|  |  |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: |  |
| "A"                                      | document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance   |
| "E"                                      | earlier document but published on or after the international filing date   |
| "L"                                      | document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  |
| "O"                                      | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means   |
| "P"                                      | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |
| "T"                                      | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "X"                                      | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "Y"                                      | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&"                                      | document member of the same patent family  |

Date of the actual completion of the international search  
14 March, 2003 (14.03.03)

Date of mailing of the international search report  
25 March, 2003 (25.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08G 63/91, C08F290/06, C08L 67/06, G02B 6/12,  
G02B 6/122

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C08F290/06, C08G 63/00 - 63/91

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                               | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| PX              | JP 2002-138140 A (日本化薬株式会社)<br>2002. 05. 14、請求項5、請求項6 (ファミリーなし) | 1、2、6、9          |
| A               | JP 2001-51415 A (日本化薬株式会社)<br>2001. 02. 23、第1欄第2-37行 (ファミリーなし)  | 1-36             |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 14. 03. 03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聰

4 J 9268



電話番号 03-3581-1101 内線 3455